

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055442

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl.

C08G 61/06

(21)Application number : 2001-244486

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.08.2001

(72)Inventor : GOTO NOBUHIRO
YOSHITANI HIROSHI
NAKATANI MASAFUMI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer manufacturing method usable for metathesis polymerization of norbornene monomers, applicable to various molding techniques and high in freedom in molding because of its capability for achieving stable polymerization in the air or in the presence of moisture or functional groups, and capable of producing a polymer high in glass transition temperature and excellent in mechanical properties after but a single stage of heating lasting for a short period of time.

SOLUTION: By using the method, a polymerizable composition comprising a norbornene monomer and a trimeric or higher cyclopentane oligomer is polymerized in the presence of a ruthenium-based metathesis polymerization catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-55442
(P2003-55442A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 61/06

識別記号

F I
C 0 8 G 61/06

テ-マコ-ト[®] (参考)
4 J 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-244486(P2001-244486)

(22) 出願日 平成13年8月10日 (2001.8.10)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 後藤 信弘

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 ▲吉▼谷 ▲博▼司

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 中谷 政史

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ノルボルネン系モノマーをメタセシス重合で重合させる重合体の製造方法において、空气中や水分や官能基存在下でも安定的に重合できることから各種成形方法を取ることができて成形自由度が高く、1段加熱でかつ短時間で、高いガラス転移温度及び優れた力学物性を有する重合体を得ることができる重合体の製造方法を提供する。

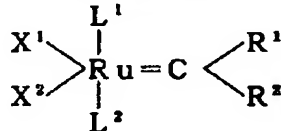
【解決手段】 ノルボルネン系モノマーと、3量体以上のシクロペンタジエンオリゴマーとからなる重合性組成物を、ルテニウム系メタセシス重合触媒の存在下で重合する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】ノルボルネン系モノマーと、3 量体以上のシクロペンタジエンオリゴマーとからなる重合性組成物を、ルテニウム系メタセシス重合触媒の存在下で重合することを特徴とする重合体の製造方法。

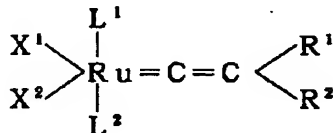
【請求項 2】ノルボルネン系モノマーが、ジシクロペンタジエン又はその誘導体であることを特徴とする請求項 1 記載の重合体の製造方法。

【請求項 3】重合開始時の雰囲気温度が 40～140℃であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の重合体の*10



..... (1)

【化 2】



..... (2)

〔式中、R¹ 及び R² は、お互いに独立に、水素、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、炭素数 2～20 のアリール基、炭素数 1～20 のカルボキシ基、炭素数 1～20 のアルコキシ基、炭素数 2～20 のアルケニルオキシ基、炭素数 2～20 のアリールオキシ基、炭素数 2～20 のアルコキシカルボニル基、炭素数 1～20 のアルキルチオ基、炭素数 1～20 のアルキルシリル基、炭素数 2～20 のアリールシリル基、炭素数 1～20 のチオアルキル基、炭素数 2～20 のチオアリール基、炭素数 1～20 のオキシアルキル基、炭素数 2～20 のオキシアリール基（これらは、炭素数 1～5 のアルキル、ハロゲン、炭素数 1～5 のアルコキシによって、又は炭素数 1～5 のアルキル、ハロゲン、炭素数 1～5 のアルコキシによって置換されたフェニルによって置換されていても良い）、フェロセン誘導体を意味し、X¹ 及び X² は、お互いに独立に、任意の所望のアニオン性配位子を意味し、L¹ 及び L² は、お互いに独立に、任意の所望の中性電子供与体を意味し、そして、X¹、X²、L¹ 及び L² の二個又は三個は、更にまた、一緒に多座キレート化配位子を形成しても良い。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ジシクロペンタジエンを始めとするノルボルネン系モノマーは、メタセシス重合触媒によりバルク重合させることで力学物性に優れた重合体を得ること

* 製造方法。

【請求項 4】重合の際の雰囲気温度が一定であることを特徴とする請求項 3 記載の重合体の製造方法。

【請求項 5】ルテニウム系メタセシス重合触媒が、下記一般式 (1) のルテニウムカルベン錯体又は下記一般式 (2) のルテニウムビニリデン錯体からなるメタセシス重合触媒であることを特徴とする請求項 1～4 何れか 1 項に記載の重合体の製造方法。

【化 1】

ができる。更に、特許第 2820408 号公報では、40～95 重量%のジシクロペンタジエン及び 60～5 重量%のより高位のシクロペンタジエンオリゴマーよりなるモノマー混合物をメタセシス重合させることにより、ポリジシクロペンタジエンよりもガラス転移温度及び熱変形温度の高い共重合体を得ることができる重合体の製造方法が記載されている。

【0003】上記の製造方法においてメタセシス重合に用いられる重合触媒としては、アルキルアルミニウム化合物で活性化されたタングステンまたはモリブデン化合物とがあげられる。即ち、ジシクロペンタジエンオリゴマー混合物に溶解されたタングステンハライド及びタングステンオキシハライド錯体等のメタセシス触媒成分を含んだ流れと、ジシクロペンタジエンオリゴマー混合物にアルキルアルミニウムイオダイド等のアルミニウム活性剤化合物及び反応速度調節剤を含んだ流れ、などからなる複数の反応性液体流れを混合し、型内に射出して重合体を得るものである。

【0004】一方、メタセシス重合触媒としてルテニウム錯体は知られている。例えば、特開 2000-327756 号公報では、メタセシス重合可能なシクロオレフィン類及びルテニウム錯体等のメタセシス重合触媒を含む重合性組成物を所定の温度で所定の時間保持した後、所定の昇温速度で重合させ、さらに必要に応じ、所定温度で所定時間保持する重合方法が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特許第 2820408 号公報の方法では、触媒成分及びアルミニウム活性剤化合物は空気、水分、官能基含有化合物存在化で

失活するために、系中を窒素パージ等により不活性雰囲気下にしないと重合が不完全に終わるという問題があった。即ち、触媒系が空気や水分に対して不安定であることにより窒素パージした反応射出成形しかできず成形自由度が小さいという問題が挙げられる。

【0006】また、特開 2000-327756 号公報の方法では、2段階ないし 3段階の重合条件で重合させる必要があるため、成形に時間と手間がかかり、また、バッチ生産の場合には問題ないが、多くの成形型を用いて連続的に生産する場合には、各段階に対応するだけの種類の加熱設備が必要である。また、所定の昇温速度で重合させる必要があるため、厳密な温度管理が必要となり多くの成形型を加熱炉に同時に投入するような生産方式には適さず、大量生産にも不向きである。

【0007】さらに、成形サイクルとしても限界があり、1型あたりの生産性を期待できず、必要型数が多くなって型コストが高くなってしまふ。また、成形型を温調する方法も考えられるが、型コストが高くなる上に、成形型として樹脂型を用いる場合には型の耐用ショット数が大幅に低下してしまふ。また、各工程の時間管理も生産現場では煩雑になりがちであり、生産管理が大変である。

【0008】さらに、製品 1 個あたりの成形サイクルが長いので、1型あたりの必要生産量が多いような製品には適用困難であるという問題があった。

【0009】本発明は、上記の課題を解決し、ノルボルネン系モノマーをメタセシス重合で重合させる重合体の製造方法において、空気中や水分や官能基存在下でも安定的に重合できることから各種成形方法を取ることができて成形自由度が高く、1段加熱でかつ短時間で、高いガラス転移温度及び優れた力学物性を有する重合体を得ることができる重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の重合体の製造方法は、ノルボルネン系モノマーと、3量体以上のシクロペンタジエンオリゴマーとからなる重合性組成物を、ルテニウム系メタセシス重合触媒の存在下で重合するものである。

【0011】本発明に使用されるノルボルネン系モノマーとしては、例えば、2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、エチリデンノルボルネン、メチルノルボルネン、ジメチルノルボルネン、ブチルノルボルネン、5-アセチル-2-ノルボルネン、ジメチル-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシレート、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、5-ノルボルネン-2-カルボニトリル、5-ノルボルネン-2-カルボキシアルデヒド、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸モノメチルエステル、5-ノルボル

ネン-2, 3-ジカルボン酸ジエチルエステル、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸ジ-n-ブチルエステル、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸ジシクロヘキシルエステル、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸ジベンジルエステル、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2-メタノール、6-トリエトキシシリル-2-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-オールなどの二環体；ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ジメチルジシクロペンタジエンなどの三環体；テトラシクロドデセン、エチリデンテトラシクロドデセン、フェニルテトラシクロドデセン、メチルテトラシクロドデセン、ジメチルシクロテトラドデセンなどの四環体；及びこれらのアルキル置換体（例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル置換体など）；アルキリデン置換体（例えば、エチリデン置換体）；アリール置換体（例えば、フェニル、トリル置換体）；さらにこれらのエポキシ基、メタクリル基、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ハロゲン基、エーテル基、エステル結合含有基等の極性基を有する誘導体などが挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を混合して使用しても良い。

【0012】中でも、請求項 2 に記載されているように、上記ノルボルネン系モノマーとしては、ジシクロペンタジエン又はその誘導体であることが好ましい。上記ジシクロペンタジエンの誘導体としては、例えば、水酸基を有するヒドロキシジシクロペンタジエン、二重結合が 1 つであるジヒドロジシクロペンタジエン、アセチル基を有する酢酸トリシクロドデセン、アクリル基を有するジシクロペンテニルメタクリレートなどが挙げられる。

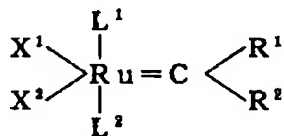
【0013】ジシクロペンタジエン及びその誘導体からなる重合体は、コスト面、静的強度、耐衝撃性、耐熱性等の物性バランスに優れたものであり、後述するシクロペンタジエンオリゴマーの添加効果が顕著であるという特性がある。

【0014】本発明において使用されるシクロペンタジエンオリゴマーは、シクロペンタジエンの 3 量体以上のオリゴマーであり、通常は 6 量体以下である。上記シクロペンタジエンオリゴマーとしては、例えば、トリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、ペンタシクロペンタジエン、ヘキサシクロペンタジエンなどがあげられる。これらは単独で使用しても良いし、2 種以上を混合して使用しても良い。上記シクロペンタジエンオリゴマーはジシクロペンタジエンの熱処理によって容易に得ることができ、ジシクロペンタジエンを 0. 1~60 時間、125~250℃の温度で加熱処理することによって得ることができる。

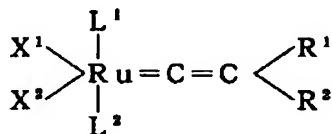
【0015】ノルボルネン系モノマーに対するシクロペンタジエンオリゴマーの量は、ノルボルネン系モノマーとシクロペンタジエンオリゴマーの合計量に対して5重量%以上が好ましい。5重量%より少ないとメタセシス重合を一段で完結することが難しく、成形サイクルアップも望めないからである。

【0016】特に、ジシクロペンタジエンのような融点が高く、常温で固体であるノルボルネン系モノマーに、シクロペンタジエンオリゴマーを添加すると、ノルボルネン系モノマーの凝固点を降下させることが可能となり、低温でのハンドリング性を向上させるとともに原料タンク等のユーティリティーに加熱設備をつけることが不要となる。ジシクロペンタジエンを例に挙げると、ノルボルネン系モノマーとシクロペンタジエンオリゴマーの合計量に対して、シクロペンタジエンオリゴマーの量を15重量%以上により、氷点下での液状を保持することが可能となる。

【0017】本発明において、必要に応じて、ノルボルネン系モノマーと開環重合可能なモノマーが添加されてもよい。上記ノルボルネン系モノマーと開環重合可能なモノマーとしては、例えば、シクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロオクテン、シクロドデセン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエン、1, 5, 7-シクロドデカトリエン、5, 6-エポキシ-1-シクロオクテン、3, 4-エポキシ-1-シクロオクテン、5-メトキシ-1-シクロオクテン、5-プロモ-1-シクロオクテン、5-イソプロポキシ-1-シクロオクテン、5-ホルミル-1-シクロオクテン、5-メトキシ-1-シク*



【0022】



【0023】〔式中、 R^1 及び R^2 は、お互いに独立に、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアリール基、炭素数1~20のカルボキシ基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数2~20のアルケニルオキシ基、炭素数2~20のアリールオキシ基、炭素数2~20のアルコキシカルボニル基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数1~20のアルキルシリル基、炭素数2~20のアリールシリル基、炭素数1~20のチオアルキル基、炭素数2~20のチオアリール基、炭素数1~20のオキ

*ロオクテン、エチル-シクロオクト-1-エン-5-カルボキシレート、(トリメチルシリル)シクロオクト-1-エン-5-カルボキシレート、インデン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、クマロン、クマロン-インデン系モノマー等のシクロオレフィン系モノマーなどがあげられる。

【0018】上記ノルボルネン系モノマーと開環重合可能なモノマーの量は、多すぎるとメタセシス重合性が低下するので、ノルボルネン系モノマーとシクロペンタジエンオリゴマーの合計量100重量部に対して30重量部以下が好ましい。

【0019】本発明において使用される重合性組成物は、上記ノルボルネン系モノマー、シクロペンタジエンオリゴマー及び必要に応じてノルボルネン系モノマーと開環重合可能なモノマーとからなる。

【0020】本発明に使用されるルテニウム系メタセシス重合触媒は、ルテニウムと、ハロゲン、オキシハロゲン基、酸素、有機アンモニウム基などからなる錯体である。上記メタセシス重合錯体としては特に限定されるものではないが、中でも、開環メタセシス重合を大気中で行う場合には、上記メタセシス重合錯体の中でも空気中での経時安定性に優れた触媒を選択することが好ましく、具体的には、請求項5に記載されているように、下記一般式(1)のルテニウムカルベン錯体又は下記一般式(2)のルテニウムビニリデン錯体からなるものが好ましい。

【0021】

【化3】

..... (1)

【化4】

..... (2)

シアルキル基、炭素数2~20のオキシアリール基(これらは、炭素数1~5のアルキル、ハロゲン、炭素数1~5のアルコキシによって、又は炭素数1~5のアルキル、ハロゲン、炭素数1~5のアルコキシによって置換されたフェニルによって置換されていても良い)、フェロセン誘導体を意味し、 X^1 及び X^2 は、お互いに独立に、任意の所望のアニオン性配位子を意味し、 L^1 及び L^2 は、お互いに独立に、任意の所望の中性電子供与体を意味し、そして、 X^1 、 X^2 、 L^1 及び L^2 の二個又は三個は、更にまた、一緒に多座キレート化配位子を形

成しても良い。]

【0024】より好ましい触媒の構造は、上記一般式(1)及び一般式(2)において、式中、 R^1 及び R^2 は、お互いに独立に、水素、メチル、エチル、フェニル、フェロセニル、又はメチル、エチル、フェニルもしくはフェロセニルによって必要に応じて置換されたビニルであり、 X^1 及び X^2 は、お互いに独立に、 Cl 、 Br であり、 L^1 及び L^2 は、お互いに独立に、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン又はトリシクロヘキシルホスフィンである触媒である。

【0025】上記メタセシス触媒の添加量は触媒の活性によって異なるので、一概には言えないが、重合性組成物の総量に対して $1/5 \sim 1/500000$ モル当量であることが好ましい。 $1/5$ モル当量より多いと得られる重合体の分子量が上がらず、 $1/500000$ 当量より少ないと重合速度が低くなるので好ましくない。更に好ましい添加量としては、重合性組成物の総量に対して $1/100 \sim 1/100000$ モル当量である。この範囲で必要なポットライフ及び硬化時間を基に、触媒の混合比率を設定すればよい。

【0026】また、ポットライフを延長する手段として、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリシクロペンチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン等のホスフィン系化合物あるいはピリジン、 γ -ピコリン、シアノピリジン、ピラジン、イミダゾール等の3級アミンを反応遅延剤として使用することができる。

【0027】本発明においては、必要に応じて、充填材、酸化防止剤、補強材、分散剤、発泡剤、消泡剤、界面活性剤、カップリング剤、揺変性付与剤、帯電防止剤、分子量調整剤、高分子改質剤、難燃剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤、エラストマー、紫外線吸収剤、離型剤等の種々の添加剤を配合することができる。

【0028】上記充填材としては、無機系と有機系に分類すると以下のものが挙げられる。まず、無機系としては、鉄、銅、青銅、チタン、ステンレス、ニッケル、金、銀、アルミニウム、鉛、タングステン等の金属；カーボンブラック、グラファイト、活性炭、炭素バルーン等の炭素；シリカ、シリカバルーン、アルミナ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化すず、酸化アンチモン、酸化ベリリウム、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト等の無機酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機水酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸水素ナトリウム等の無機炭酸塩；硫酸カルシウム等の無機硫酸塩；タルク、クレイ、マイカ、カオリン、フライアッシュ、モンモリロナイト、ケイ酸カルシウム、ガラス、ガラスバルーン等の無機ケイ酸塩；チタン酸カルシウム；チタン酸ジルコン酸鉛；窒化アルミニウム；炭化ケイ

素、ウィスカー等が挙げられる。

【0029】また、有機系では、木粉、デンプン、有機顔料、ポリスチレン、ナイロン、ポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン、塩化ビニル、各種エラストマー、廃プラスチック、熱膨張性塩化ビニリデン粒子等が挙げられる。

【0030】上記補強材としては、ガラス繊維、カーボン繊維、金属繊維等の無機繊維；アラミド繊維、ナイロン繊維、ジュート繊維、ケナフ繊維、竹繊維、ポリエチレン繊維、延伸ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、延伸ポリプロピレン繊維等の有機繊維が挙げられる。上記繊維の形態は、ロービング、ロービングクロスあるいはチョップドストランドマット等の連続繊維であってもよいし、チョップドストランド、ミルドファイバー等の短繊維でであってもよい。

【0031】本発明において、請求項3に記載したように、重合開始時の雰囲気温度が $40 \sim 140^\circ\text{C}$ であることが好ましい。上記重合開始時の雰囲気温度が 40°C より低いと重合速度が充分でなく目的の重合体を得るのに時間がかかり、 140°C より高いとルテニウム系メタセシス重合触媒の熱分解あるいは反応ムラにより充分な物性を有する重合体を得られないからである。加熱手段としては、成型型を予め上記温度範囲に加熱していても良いし、上記温度範囲の加熱炉に入れて重合させても良い。

【0032】重合の際の雰囲気温度は特に限定されないが、請求項4に記載したように、重合の際の雰囲気温度が一定であることが好ましい。重合の際の雰囲気温度が一定に保つことにより、他段階で温度管理をする必要がないし、複数の加熱炉も必要ないので、設備投資面や生産管理面でメリットがある。

【0033】

【実施例】重合体の作製

(実施例1～10、比較例1～3)表1～3に示した所定量のジシクロペンタジエン及びシクロペンタジエンオリゴマーとからなる重合性組成物200gに、トルエン100重量部にビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド5重量部を溶解させた溶液3mlを添加し、混合攪拌した後に、表1～3に示した所定温度の加熱炉内の厚み3mmの平板成形型に流し込み、所定時間加熱して重合体を得た。なお、反応は全て大気中で行った。

【0034】(比較例4)RIM成形用ジシクロペンタジエンの主剤及び硬化剤(帝人メトン社製)を大気中で混合させ、雰囲気温度 80°C の加熱炉内で60分重合させたが、ほとんど重合が進行せずゲル状となった。

【0035】重合体の評価

実施例1～10、比較例1～3で得られた重合体から試験片を切り出し、以下の評価に供した。

【0036】①曲げ強度

JIS K7055に準拠して、曲げ強度を測定した。

【0037】②曲げ弾性率

JIS K7055に準拠して、曲げ弾性率を測定した。

【0038】③ガラス転移温度

* JIS K7198に準拠して、引張法で動的粘弾性測定によりガラス転移温度を測定した。

【0039】以上の結果を表1～3に纏めて示した。

【0040】

* 【表1】

| 実施例 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 重合性組成物(重量%) | ジシクロペンタジエン | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 |
| | トリシクロペンタジエン | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 重合雰囲気 | 加熱温度(℃) | 80 | 120 | 80 | 60 | 80 |
| | 加熱時間(分) | 60 | 60 | 30 | 30 | 10 |
| 重合体評価 | 曲げ強度(MPa) | 93.3 | 100.0 | 95.0 | 91.8 | 93.8 |
| | 曲げ弾性率(GPa) | 2.24 | 2.25 | 2.18 | 2.18 | 2.20 |
| | ガラス転移温度(℃) | 156.5 | 153.5 | 147.7 | 156.3 | 150.4 |

【0041】

【表2】

| 実施例 | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 重合性組成物(重量%) | ジシクロペンタジエン | 70 | 70 | 75.4 | 20 | 20 |
| | トリシクロペンタジエン | 30 | 30 | 21.6 | 80 | 80 |
| | テトラシクロペンタジエン | — | — | 2.8 | — | — |
| | ペンタシクロペンタジエン | — | — | 0.2 | — | — |
| 重合雰囲気 | 加熱温度(℃) | 80 | 80 | 80 | 30 | 150 |
| | 加熱時間(分) | 60 | 30 | 60 | 120 | 60 |
| 重合体評価 | 曲げ強度(MPa) | 97.4 | 99.3 | 102.6 | 91.5 | 100.4 |
| | 曲げ弾性率(GPa) | 2.31 | 2.32 | 2.32 | 2.03 | 2.30 |
| | ガラス転移温度(℃) | 162.6 | 159.3 | 156.2 | 146.6 | 159.3 |

【0042】

【表3】

| 比較例 | | 1 | 2 | 3 |
|---------------------------|------------|-------|------|-------|
| 重合性組成物(重量%) ジシクロペンタジエン | | 100 | 100 | 100 |
| 重合雰囲気 | 加熱温度(℃) | 80 | 100 | * |
| | 加熱時間(分) | 60 | 60 | |
| 重合体評価 | 曲げ強度(MPa) | 86.2 | 78.4 | 90.6 |
| | 曲げ弾性率(GPa) | 2.10 | 2.07 | 2.02 |
| | ガラス転移温度(℃) | 111.4 | 90.3 | 141.1 |

* 25℃×60分→0.5℃/分で昇温→100℃×120分

【0043】

【発明の効果】本発明の重合体の製造方法は、ノルボルネン系モノマーと、3量体以上のシクロペンタジエンオリゴマーとからなる重合性組成物を、ルテニウム系メタセシス重合触媒の存在下で重合するものであるから、一段重合で重合体を得ることができるので、他段階で加熱する必要もない上に大気中での重合が可能なので窒素パ

ージも必要ない。具体的には、加熱設備は1箇所が良いし不活性ガスでシールする必要もないので、設備が簡略化できる。型自体が温調可能な場合には加熱炉等の附帯設備が不要となる。従って、生産性の面からも一段で重合できることから成形サイクルアップが可能であり、量産製品にも対応できる。生産型を用いて重合させる場合には、一定の温度で成形することができることから厳密な温度管理も不要で、得られる成形品のばらつきを小さくすることができ、品質を安定化することができる。また3量体以上のシクロペンタジエンオリゴマーを用いることで、高いガラス転移温度及び優れた力学物性を有する重合体を得ることができる。

【0044】また、ノルボルネン系モノマーが、常温で固体であるジシクロペンタジエン又はその誘導体であっても、シクロペンタジエンオリゴマーを用いることで、低温でも液状とすることができ、加熱しながら成形型等に注ぐ必要がなく、成形自由度が向上する。従って、原料タンク等のユーティリティーに加熱設備をつけることが不要となるので、設備投資面でメリットがあるし、装置も簡略化できる。

【0045】従って、本発明の重合体の製造方法によれば、空气中や水分や官能基存在下でも安定的に重合できることから各種成形方法を取ることができて成形自由度が高く、1段加熱でかつ短時間で、高いガラス転移温度及び優れた力学物性を有する重合体を得ることができる。

*

*【0046】本発明で得られた重合体は、耐衝撃性、耐熱性、静的強度等の機械物性に優れることから、パイプ、継手、バルブ、マンホール、マス、プラント管、浄化槽、ボート、自動車部材、浴槽、防水パン、洗面台、サニタリー部品、便器、壁パネル、床材等多方面の用途に使用できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J032 CA34 CA38 CA68 CB04 CD02
CE03 CE22 CG07